



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b>  <b>H01L 21/00</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/34985</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 15. Juni 2000 (15.06.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE99/03876 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 3. Dezember 1999 (03.12.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 56 082.6      4. Dezember 1998 (04.12.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> INFINEON TECHNOLOGIES AG [DE/DE]; St.-Martin-Str. 53, D-81541 München (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> WEGE, Stephan [DE/DE]; Hauptstr. 7A, D-01474 Weissig (DE). KRAHL, Kerstin [DE/DE]; Loensweg 7, D-01454 Radeberg (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> INFINEON TECHNOLOGIES AG; Zedlitz, Peter, Postfach 22 13 17, D-80503 München (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR STRUCTURING A METALLIFEROUS LAYER <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUM STRUKTURIEREN EINER METALLHALTIGEN SCHICHT  <div data-bbox="332 1197 1193 1386" data-label="Image"> </div> <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for structuring a metalliferous layer. The metalliferous layer (4) is etched using an etching mask (8) in a plasma-enhanced etching gas atmosphere at a temperature of more than 130 °C in the presence of at least one halogen compound and at least one oxidant. The concentration of said oxidant is higher than the concentration of the halogen compound.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Es wird ein Verfahren zum Strukturieren einer metallhaltigen Schicht vorgeschlagen. Die metallhaltige Schicht (4) wird dabei unter Verwendung einer Ätzmaske (8) in einer plasmaunterstützten Ätzgasatmosphäre bei einer Temperatur oberhalb von 130 °C in Anwesenheit zumindest einer Halogenverbindung und zumindest eines Oxidationsmittels geätzt, wobei die Konzentration des Oxidationsmittels höher als die Konzentration der Halogenverbindung ist.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Beschreibung

## Verfahren zum Strukturieren einer metallhaltigen Schicht

- 5 Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Halbleitertechnologie und betrifft ein Verfahren zum Strukturieren einer metallhaltigen Schicht.

10 In der Halbleitertechnologie besteht ein hoher Bedarf an Strukturierungsverfahren für eine Vielzahl von Schichten aus unterschiedlichen Materialien. So ist es beispielsweise bei der Herstellung von CMOS-Transistoren notwendig, das relativ dünne Gatedielektrikum ohne Verunreinigung benachbarter Regionen zu ätzen. Bisher wurde als Dielektrikummaterial Siliziumoxid verwendet. Aufgrund der fortschreitenden Miniaturisierung muß jedoch das Gatedielektrikum zunehmend dünner ausgebildet werden, um die notwendige kapazitive Kopplung der Gateelektrode mit dem unter dem Gatedielektrikum befindlichen Kanalgebiet aufrechtzuerhalten. Verbunden mit der Dünnung des Gatedielektrikums ist jedoch die Gefahr eines unerwünschten elektrischen Durchbruchs sowie die Möglichkeit des Tunnelns von Elektronen. Daher wird versucht, das Siliziumoxid durch andere Materialien mit höherer Dielektrizitätskonstante zu ersetzen, die infolge ihrer Dielektrizitätskonstante eine größere Materialdicke bei gleichen elektrischen Eigenschaften (Kapazität) zulassen.

Weiterhin besteht auch der Wunsch bei der Herstellung von Halbleiterspeichern, die einen Kondensator zum Speichern von Ladungen verwenden (DRAM), das bisher verwendete Kondensatordielektrikum aus Siliziumoxid durch ein Material mit höherer Dielektrizitätskonstante zu ersetzen.

35 Als Strukturierungsverfahren werden zum Beispiel physikalische Verfahren (Sputtern) verwendet, bei denen beschleunigte Ionen auf die zu strukturierende Schicht gerichtet werden und somit diese abtragen. Problematisch bei diesen Verfahren ist

die relativ geringe Selektivität zwischen der zu strukturierenden Schicht und dem verwendeten Maskenmaterial, so daß eine genaue Strukturübertragung oftmals nicht möglich ist.

- 5 Eine höhere Selektivität weisen dagegen Verfahren unter Verwendung von Ätzgasen auf. Derartige Verfahren sind zum Beispiel in der US 3,951,709, DE 27 38 839 A1, JP 07-254606 A, US 4,026,742, US 5,382,320 und der US 3,923,568 beschrieben, die sich jedoch nur teilweise für Schichten mit dielektri-
- 10 schem Charakter anwenden lassen.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum einfachen Strukturieren einer metallhaltigen Schicht, insbesondere einer dielektrischen Schicht, mit hoher Selektivität anzugeben.

15

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zum Strukturieren einer metallhaltigen Schicht mit den Schritten:

- 20 - ein Substrat mit einer metallhaltigen Schicht wird bereitgestellt, wobei die metallhaltige Schicht aus Titan (Ti), Titanoxid ( $\text{TiO}_x$ ), Tantal (Ta), Tantaloxid ( $\text{Ta}_x\text{O}_y$ ), Aluminium (Al), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) oder aus einem Gemisch dieser Metalle und Oxide besteht;
- 25 - auf die metallhaltige Schicht wird eine Ätzmaske aufgebracht und strukturiert;
- die metallhaltige Schicht wird unter Verwendung der Ätzmaske in einer plasmaunterstützten Ätzgasatmosphäre bei einer Temperatur oberhalb von  $130^\circ\text{C}$  in Anwesenheit zumindest einer Halogenverbindung und zumindest eines Oxidationsmittels
- 30 geätzt, wobei die Konzentration des Oxidationsmittels höher als die Konzentration der Halogenverbindung ist.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich metallhaltige Schichten insbesondere mit einer hohen Selektivität zu Siliziumoxid und Polysilizium ätzen. Die metallhaltige Schicht kann dabei aus Titan (Ti), Tantal (Ta), Titanoxid ( $\text{TiO}_x$ ),

35

Tantaloxid ( $Ta_xO_y$ ), Aluminium (Al), Aluminiumoxid ( $Al_xO_y$ ) oder aus einem Gemisch der vorgenannten Oxide und Metalle bestehen. Es hat sich gezeigt, daß derartige metallhaltige Schichten bei Temperaturen oberhalb von 130°C mit den im Plasma entstehenden Halogenradikalen reagieren und flüchtige Verbindungen bilden. Diese können daher leicht von der metallhaltigen Schicht verdampfen. Günstig ist, die Temperatur zum Ätzen der metallhaltigen Schicht zwischen 200°C und 300°C, bevorzugt bei etwa 250°C zu wählen. Bei höheren Temperaturen können die beim Ätzen gebildeten Metallhalogene leichter verdampfen, so daß gegebenenfalls sogar Temperaturen oberhalb von 300°C, beispielsweise bei 350°C, gewählt werden können. Dies ist insbesondere bei schwer flüchtigen Metallhalogenen vorteilhaft.

Bei derart hohen Temperaturen empfiehlt sich die Verwendung einer Ätzmaske aus Siliziumoxid oder Polysilizium. Um einen Angriff dieser Maskenmaterialien durch die Halogenverbindung zu vermeiden, ist der Ätzgasmischung ein relativ hoher Anteil an Oxidationsmittel zugesetzt. Durch dieses wird zumindest die freiliegende Maskenoberfläche, d.h. die Oberseite und die Seitenflanken der Ätzmaske, durch Oxidation passiviert, so daß die Halogenverbindung die Ätzmaske nur noch geringfügig angreifen kann. Die Ätzmaske ist dadurch weitestgehend passiviert. Dies trägt weiterhin auch zu einer hohen Maßhaltigkeit bei der Strukturübertragung von der Ätzmaske auf die metallhaltige Schicht bei. Als Oxidationsmittel kommt insbesondere Sauerstoff in einer Konzentration oberhalb von 50%, bevorzugt zwischen 90% und 99% in Betracht. Als Halogenverbindung werden fluorierte Kohlenstoffe oder Kohlenwasserstoffe, insbesondere  $CF_4$ ,  $SF_6$ ,  $NF_3$  oder  $CHF_3$  bevorzugt, deren Konzentration geringer als die Konzentration des Oxidationsmittels ist. Bevorzugt liegt die Konzentration der Halogenverbindung unterhalb von 20%, besonders bevorzugt zwischen 1% und 10%.

Bei Verwendung von fluorierten Kohlenwasserstoffen kann es zu einer Polymerfilmbildung während des Ätzvorganges kommen.

Dieser muß unter Umständen nachfolgend entfernt werden. Es ist auch möglich, diesen Polymerfilm auf der zu ätzenden Schicht zu belassen, sofern dies gewünscht ist.

- 5 Bei fluorierten Kohlenstoffen tritt eine deartige Polymerfilmbildung nicht auf, so daß mit diesen Ätzzgasen besonders sauber geätzt werden kann.

- 10 Der relativ hohe Anteil an Oxidationsmittel während des Ätzens kann weiterhin zu einer Oxidation der metallhaltigen Schicht führen, die dadurch für die Halogenverbindung leichter angreifbar ist. Mittels des erfindungsgemäßen Verfahren ist sogar ein Ätzen von Edelmetallen bzw. von Metalloxidschichten, die zum Teil in polykristalliner Form vorliegen,  
15 möglich.

Anwendung findet dieses Verfahren bevorzugt bei der Herstellung von Transistoren und von Speicherzellen.

- 20 Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels beschrieben und in einer Zeichnung dargestellt. Es zeigen:

Figuren 1 bis 3 einzelne Verfahrensschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens;

- 25 Figur 4 eine Augeranalyse eines Gateoxids nach Entfernen einer Titanschicht;

Figuren 5a bis 5c einzelne Prozeßschritte bei der Herstellung eines Gatestacks mit dem erfindungsgemäßen Verfahren;

- 30 Figur 6 eine Augertiefenanalyse des Gateoxids; und  
Figur 7 eine REM-Aufnahme eines mit dem erfindungsgemäßen Verfahren geätzten Gatestacks.

- 35 Zunächst wird ein Substrat 2 bereitgestellt, auf dem eine metallhaltige Schicht 4 und eine weitere Schicht 6 zur Bildung einer Ätzmaske 8 angeordnet sind. Sofern das Verfahren zur Herstellung eines Transistors verwendet wird, besteht das

Substrat 2 bevorzugt aus Silizium, in dem bereits hier nicht näher dargestellte Dotierungsgebiete geschaffen wurden. In diesem Fall dient die metallhaltige Schicht 4 zur Bildung des Gatedielektrikums des Transistors. Wird dagegen dieses Verfahren bei der Herstellung einer Halbleiterspeichereinrichtung verwendet, kann das Substrat auch aus einem isolierenden Dielektrikum, z.B. Siliziumoxid, oder aus Silizium bestehen.

Die metallhaltige Schicht 4 besteht in dem hier beschriebenen Ausführungsbeispiel aus Titan bzw. Titanoxid ( $\text{TiO}_x$ ). Als weitere Schicht 6 wird eine Schicht aus Polysilizium oder aus einem Lackmaterial verwendet, das relativ temperaturstabil und nur geringfügig oxiderbar ist.

Zunächst wird die weitere Schicht geeignet strukturiert, was bei einer Lackschicht unmittelbar fotolithografisch und bei einer Polysiliziumschicht unter Zuhilfenahme einer fotolithografisch strukturierbaren Schicht erfolgt. Dadurch entsteht die in Figur 2 dargestellte Struktur mit der Ätzmaske 8 auf der metallhaltigen Schicht 4.

Nachfolgend wird ein Ätzgasgemisch aus  $\text{CF}_4$  und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) zum Trockenätzen der metallhaltigen Schicht 4 bereitgestellt. Dieses erfolgt in einem Plasmareaktor. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel wurde ein Ätzreaktor zum weitestgehend isotropen Ätzen verwendet. Das erfindungsgemäße Verfahren kann aber auch als anisotropes Ätzverfahren ausgelegt sein. Trotz des hier beschriebenen isotropen Ätzens ist eine gute Strukturübertragung von der Ätzmaske 8 auf die metallhaltige Schicht 4 möglich, da einerseits die Ätzmaske 8 beim Ätzen passiviert und damit relativ wenig angegriffen wird, und andererseits bei relativ dünnen metallhaltigen Schichten 4 nur ein geringes Unterätzen der Ätzmaske 8 möglich ist. Bedarfsweise kann der Ätzvorgang auch mit einer physikalischen Ätzkomponente unterstützt werden. In diesem Fall werden Ionen in Richtung auf die metallhaltige Schicht beschleunigt,

die damit nur zu einem Abtragen dieser Schicht in den nicht von der Ätzmaske 8 bedeckten Bereiche beitragen.

Das Substrat 2 mit der metallhaltigen Schicht 4 wird auf eine Temperatur zwischen 230°C und 270°C, bevorzugt auf 250°C, im Ätzreaktor erwärmt. Günstig ist weiterhin, den gesamten Prozeßraum auf diese Temperatur zu bringen, um etwaige störende Temperaturgradienten zu vermeiden. Anschließend wird das Ätzgaskgemisch in den Ätzreaktor eingeleitet und mittels einer induktiven Hochfrequenz-Einkopplung zur Bildung eines Plasmas angeregt. Die Plasmaanregung kann auch durch Mikrowellenanregung erfolgen.

Durch die Plasmaanregung wird die Halogenverbindung, in diesem Fall  $\text{CF}_4$ , unter Bildung von Halogenradikalen (Fluorradikale) zersetzt. Diese Radikale können dann die metallhaltige Schicht 4 angreifen und dabei Metallhalogenide bilden. Sofern die metallhaltige Schicht 4 aus Titan oder Titanoxid besteht, bildet sich zum Beispiel  $\text{TiF}_x$ .

Durch den hohen Sauerstoffanteil im Ätzgaskgemisch wird das Titan in der metallhaltigen Schicht 4 zunächst zumindest teilweise zu Titanoxid ( $\text{TiO}_x$ ) oxidiert. Sofern die metallhaltige Schicht 4 nahezu vollständig aus Titanoxid besteht, reagiert das Titanoxid unmittelbar mit dem Fluorradikalen zu  $\text{TiF}_x$ . Der Sauerstoff reagiert dabei teilweise mit dem Kohlenstoff zu  $\text{CO}_x$ .

Der hohe Sauerstoffanteil, der bevorzugt oberhalb von 90% liegt, führt darüber hinaus auch zu einer Passivierung der Ätzmaske 8. Insbesondere bei Verwendung von Polysililium als Maskenmaterial wird die Oberfläche der Ätzmaske 8 oxidiert und kann daher dem Angriff der Fluorradikale deutlich länger widerstehen. Günstig wirkt sich hierbei aus, daß  $\text{CF}_4$  in relativ geringer Konzentration, d.h. zwischen 1% und 10%, vorliegt und daher nicht zu einem starken Ätzangriff führt. Günstige Mischungsverhältnisse zwischen  $\text{CF}_4$  und  $\text{O}_2$  liegen



zwischen 1:99 und 20:80. Die durch den Sauerstoff gebildete Passivierungsschicht 10 ist in Figur 3 dargestellt. Obwohl trotz der relativ starken Verdünnung der Halogenverbindung die Ätzmaske durch den Radikalenangriff teilweise abgetragen werden kann, baut sich durch die Anwesenheit von Sauerstoff stets eine neue Passivierungsschicht 8 auf, die der Abtragung entgegenwirkt. Dadurch wird das Abätzen von Polysilizium als Ätzmaskenmaterial deutlich verlangsamt, wodurch eine hohe Selektivität zwischen Polysilizium und der metallhaltigen Schicht erreicht wird.

Der Grund für den relativ geringen Abtrag von Polysilizium als Ätzmaske durch die Fluorradikale wird in der relativ hohen Bindungsenergie von  $\text{SiO}_x$  bzw.  $\text{SiO}_2$  vermutet. Deren Bindungsenergie ist zu hoch, um durch den geringen Fluoranteil signifikant geätzt zu werden. Im Gegensatz dazu dürfte die Bindungsenergie von  $\text{TiO}_x$  deutlich geringer sein, um den Fluorangriff zu widerstehen. Daher ist es günstig, die Titanschicht zu oxidieren.

Der dem erfindungsgemäßen Verfahren zugrundeliegende Ätzmechanismus kann daher wie folgt beschrieben werden. Durch den hohen Anteil an Oxidationsmitteln wird zunächst die metallhaltige Schicht oxidiert. Sofern bereits eine Metalloxidschicht vorliegt bedarf es keiner zusätzlichen Oxidation. Dann wird das Metalloxid, insbesondere  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{Ta}_x\text{O}_y$  und  $\text{Al}_x\text{O}_y$  durch die Halogenverbindung abgeätzt. Bei diesem Ätzen bleibt jedoch die Konzentration des Oxidationsmittels ausreichend hoch, um ggf. die Ätzmaske durch deren Oxidation zu passivieren. Insbesondere bei Verwendung von Silizium oder Siliziumoxid als Ätzmaske führt die Oxidation der Ätzmaske zu deren Passivierung gegenüber den Halogenverbindungen. Die Oxidation der metallhaltigen Schicht muß jedoch nicht notwendigerweise durch einen vorangehenden Oxidationsschritt erfolgen. Es ist auch möglich, die metallhaltige Schicht kontinuierlich, d.h. schichtweise zu oxidieren und die jeweils oxidierte Schicht mit der Halogenverbindung zu entfernen.

Sofern zur Ätzunterstützung zusätzlich Ionen auf die metallhaltige Schicht 4 beschleunigt werden, trägt die Passivierung der Ätzmaske 8 ebenfalls zu deren hoher Widerstandsfähigkeit bei. Die teilweise abgetragene Passivierungsschicht 10 wird dabei ständig erneuert. Durch die beschleunigten Ionen weist das Strukturierungsverfahren eine zusätzliche physikalische Ätzkomponente auf, die zu einer stärkeren Anisotropie führt. Die Ionen können entweder gleichzeitig die gebildeten Fluorradikale sein, oder durch zusätzliche Ionen, beispielsweise aus einem Argongas, gebildet werden.

#### Beispiel

Nachfolgend werden Ergebnisse eines Trockenätzprozesses zum Entfernen von  $\text{TiO}_x$  mit hoher Selektivität zu Polysilizium und  $\text{SiO}_2$  vorgestellt. Dazu wurde Titan auf ein etwa 1.5 nm dickes Gateoxid aus Siliziumoxid aufgestäubt (sputtern) und danach vollständig durch einen Hochtemperaturschritt in Sauerstoffatmosphäre durchoxidiert. Dadurch wurde eine etwa 10 nm dicke  $\text{TiO}_x$  geschaffen, die nachfolgend unter Verwendung einer Maske aus Polysilizium von den nicht maskierten Bereichen wieder vollständig entfernt wurde.

Prozeßschritte	1	2	3	4	5
RF-Zeit (sec)	0	2	30	10	0
RF-Verzögerung (sec)	0.1	5	0	0	1
RF-Leitung (W)	0	900	900	900	0
Druck (Torr)	1.1	0.7	0.7	1.1	1.1
Gas 1: $\text{O}_2$	2000	400	3000	4200	2000
Gas 2: $\text{CF}_4$	0	10	60	10	0
Gas 3: $\text{N}_2$	200	100	400	200	0
Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	230	230	230	230	230

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, daß zunächst in Schritt 1 im wesentlichen nur Sauerstoff in die Ätzkammer eingeleitet wurde, um das Titan weitestgehend vollständig in

Titanoxid umzuwandeln, um es nachfolgend mittels  $\text{CF}_4$  zu ätzen. Der weiterhin hohe Anteil an Sauerstoff (Schritte 2 bis 4) dient dabei als Passivierung des Polysiliziums bzw. des Siliziumoxids.

5

Das Gateoxid war nach dem Entfernen des Titanoxids vollständig intakt, d.h., der Ätzprozeß weist eine hohe Selektivität zu Silizium bzw. Siliziumoxid auf.

- 10 Das von der Titanoxidschicht befreite Gateoxid wurde anschließend einer Augeranalyse unterworfen, bei der auf dem Gateoxid kein Titan bzw. Titanoxid nachgewiesen werden konnte (siehe Figur 4). Neben Silizium und Sauerstoff, die vom Gateoxid herrühren, konnten nur unwesentliche Spuren von Kohlenstoff und Fluor nachgewiesen werden. Dies deutet auf einen
- 15 sehr sauberen Ätzprozeß hin. Die bei der Analyse verwendeten Meßparameter waren Beschleunigungsspannung  $U=10\text{kV}$ , Elektronenstrom  $I\approx 15\text{nA}$ , Kippung des Substrats um  $30^\circ$ , 4000-fache Vergrößerung.

20

Eine Augertiefenanalyse des auf dem Substrat verbliebenen Gateoxids zeigte kaum nachweisbare Mengen an Titan in dem Gateoxid. Dazu wurde das Gateoxid nach dem Entfernen der Titanschicht für jeweils eine gewisse Zeit mit Argonionen abgetragen und dann einer Augeranalyse unterzogen. Die Ergebnisse

25 sind in Figur 6 gezeigt.

- Die Unversehrtheit des Gateoxids konnte wiederholt aus REM-Untersuchungen (Rasterelektronenmikroskop) geschlossen werden. Der Ätzprozeß hat demnach auf dem Gateoxid (Siliziumoxid) gestoppt (Figur 7). Diese Aufnahme zeigt auch Unterätzungen des Polysiliziums, deren Entstehung in den Figur 5a bis 5c gezeigt sind.
- 30

- 35 Der erfindungsgemäße Ätzprozeß ist in Abwesenheit von gerichteten und beschleunigten Ionen im wesentlichen isotrop. Dies äußert sich z.B. in einem teilweisen Unterätzen der Polysili-

ziumschicht. Bei den obigen Prozeßparametern ergibt sich beispielsweise bei einer Ätzzeit von 30 sec (bezogen auf die Einwirkzeit von  $\text{CF}_4$ ) eine Unterätzung von ca. 55 nm, hingegen bei einer Ätzzeit von 60 sec von etwa 120 nm. Dies ist in den Figuren 5a bis 5c verdeutlicht. Dabei sitzt in Figur 5a auf der Titanoxidschicht 4 eine Polysilizium 12 und auf dieser eine Siliziumoxidschicht 14, die als Hardmaske zum Strukturieren der Polysiliziumschicht 12 als Gate diene. Nachfolgend wird die Titanoxidschicht 4 geätzt, wobei unter Einwirkung des Sauerstoffs die Flanken 16 der Polysiliziumschicht 12 (Gate) durch Oxidation passiviert werden. Nach dem Ätzen der Titanoxidschicht 4 verbleiben unter der Polysiliziumschicht 12 vom Randbereich nach Innen sich fortsetzende Unterätzungen 18, die in Figur 5c gezeigt sind. Die Höhe der Unterätzung 18 kann durch Wahl der Ätzzeit entsprechend eingestellt werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Strukturieren einer metallhaltigen Schicht mit den Schritten:

- 5 - ein Substrats (2) mit einer metallhaltigen Schicht (4) wird bereitgestellt, wobei die metallhaltige Schicht (4) aus Titan (Ti), Titanoxid ( $\text{TiO}_x$ ), Tantal (Ta), Tantaloxid ( $\text{Ta}_x\text{O}_y$ ), Aluminium (Al), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) oder aus einem Gemisch dieser Metalle und Oxide besteht;
- 10 - auf die metallhaltige Schicht (4) wird eine Ätzmaske (8) aufgebracht und strukturiert;
- die metallhaltige Schicht (4) wird unter Verwendung der Ätzmaske (8) in einer plasmaunterstützten Ätzgasatmosphäre bei einer Temperatur oberhalb von  $130^\circ\text{C}$  in Anwesenheit zu-
- 15 mindest einer Halogenverbindung und zumindest eines Oxidationsmittels geätzt, wobei die Konzentration des Oxidationsmittels höher als die Konzentration der Halogenverbindung ist.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Halogenverbindung ein fluorierter Kohlenstoff oder fluorierter Kohlenwasserstoff ist.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als fluorierter Kohlenstoff  $\text{SF}_6$ ,  $\text{NF}_3$  oder  $\text{CF}_4$  verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2,
- 30 dadurch gekennzeichnet, daß als fluorierter Kohlenwasserstoff  $\text{CHF}_3$  verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
- 35 die Temperatur während des Ätzens oberhalb von  $200^\circ\text{C}$ , bevorzugt bei  $250^\circ\text{C}$  liegt.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die Halogenverbindung in einer Volumenkonzentration zwischen  
1% und 10% und das Oxidationsmittel in einer Volumenkonzent-  
5 ration zwischen 90% und 99% liegt.

7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die Ätzmaske (8) aus einem Material besteht, das durch Reak-  
10 tion mit dem Oxidationsmittel weitestgehend gegenüber der Ha-  
logenverbindung passivierbar ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
15 die Ätzmaske (8) aus Siliziumoxid ( $\text{SiO}_x$ ) oder Polysilizium  
besteht.

9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
20 als Oxidationsmittel Sauerstoff verwendet wird.

10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
unterstützend zum Ätzen der metallhaltigen Schicht (4) zu-  
25 sätzlich ein physikalischer Abtrag mit Ionen verwendet wird.

1/5

FIG 1

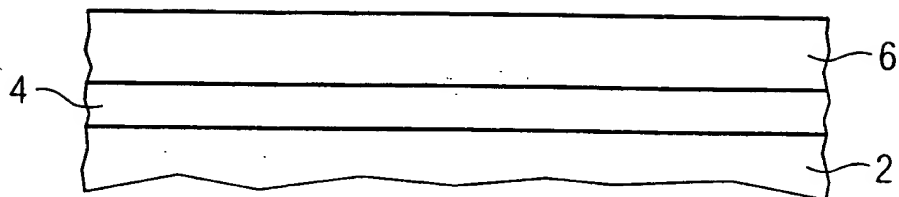


FIG 2

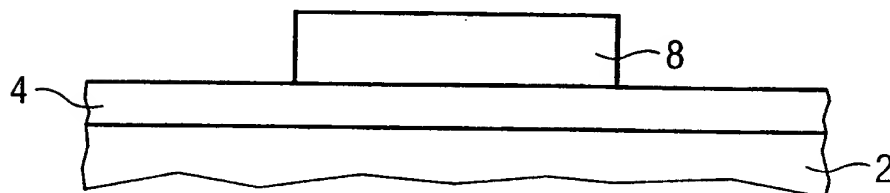
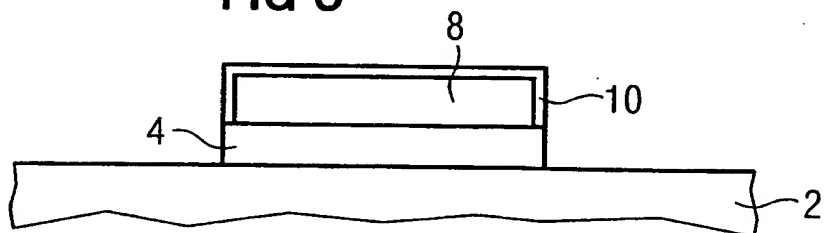


FIG 3



2/5

FIG 4

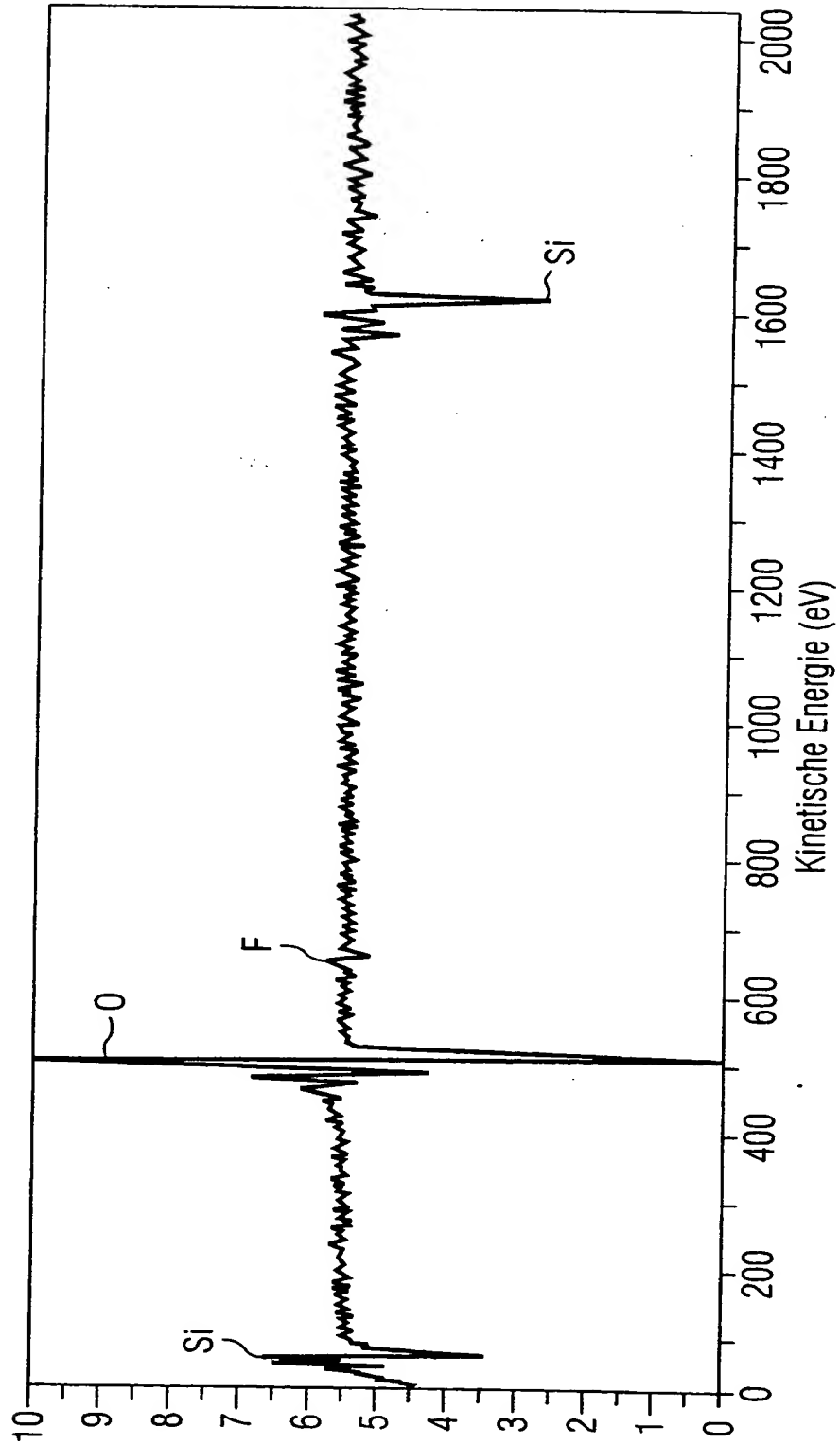




FIG 5A

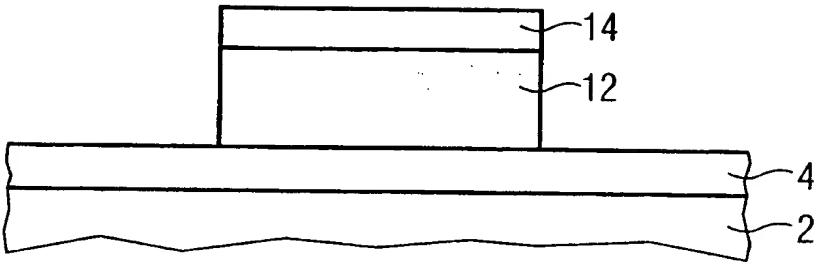


FIG 5B

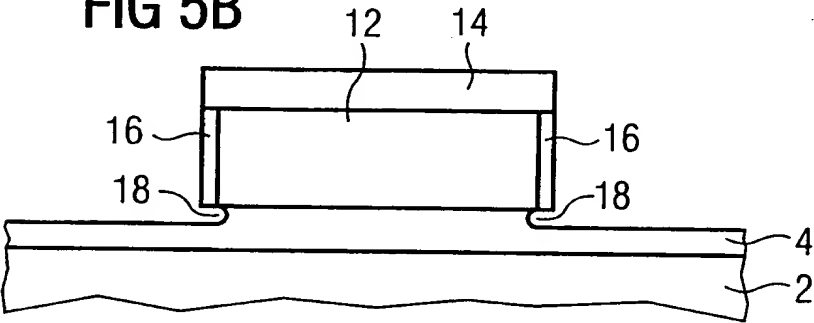
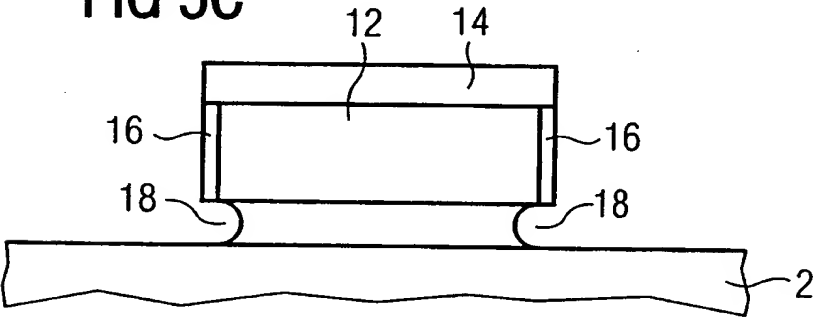
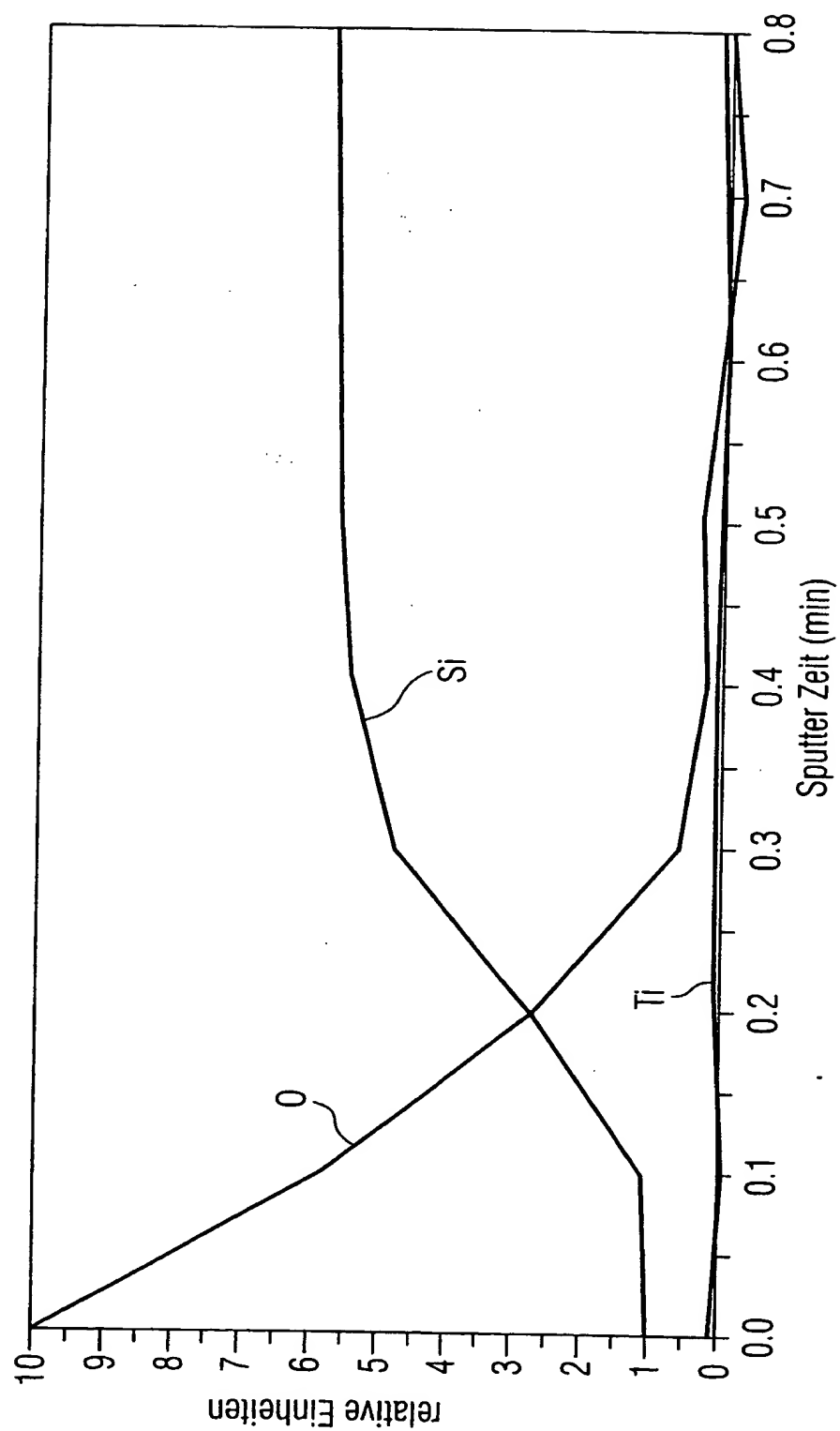


FIG 5C



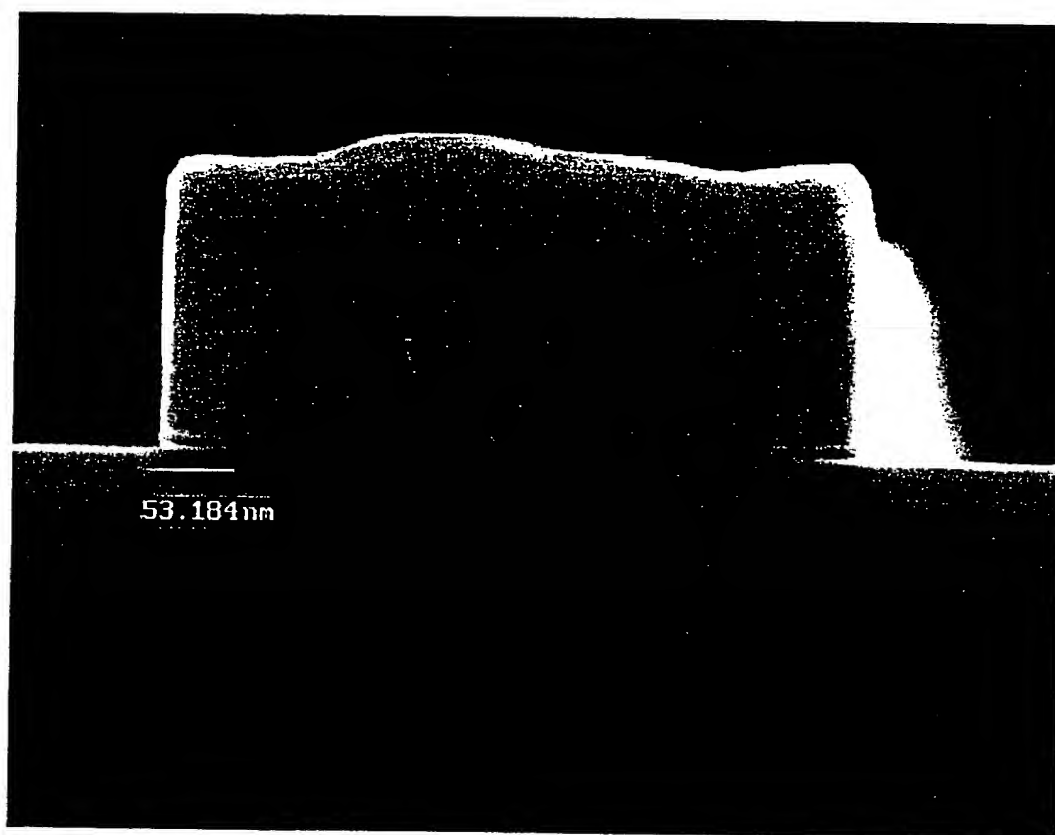
4/5

FIG 6



5/5

FIG 7





(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. Juni 2000 (15.06.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 00/34985 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01L 21/311**,  
21/3213

[DE/DE]: Hauptstr. 7A, D-01474 Weissig (DE). **KRAHL**,  
Kerstin [DE/DE]: Loensweg 7, D-01454 Radeberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/03876

(74) Anwalt: **EPPING HERMANN & FISCHER**; Postfach  
12 10 26, D-80034 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Dezember 1999 (03.12.1999)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
198 56 082.6 4. Dezember 1998 (04.12.1998) DE

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **INFINEON TECHNOLOGIES AG** [DE/DE]; St.-  
Martin-Str. 53, D-81541 München (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 14. Februar 2002

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEGE, Stephan**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR STRUCTURING A METALLIFEROUS LAYER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM STRUKTURIEREN EINER METALLHALTIGEN SCHICHT



(57) Abstract: The invention relates to a method for structuring a metalliferous layer. The metalliferous layer (4) is etched using an etching mask (8) in a plasma-enhanced etching gas atmosphere at a temperature of more than 130 °C in the presence of at least one halogen compound and at least one oxidant. The concentration of said oxidant is higher than the concentration of the halogen compound.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zum Strukturieren einer metallhaltigen Schicht vorgeschlagen. Die metallhaltige Schicht (4) wird dabei unter Verwendung einer Ätzmaske (8) in einer plasmaunterstützten Ätzgasatmosphäre bei einer Temperatur oberhalb von 130 °C in Anwesenheit zumindest einer Halogenverbindung und zumindest eines Oxidationsmittels geätzt, wobei die Konzentration des Oxidationsmittels höher als die Konzentration der Halogenverbindung ist.

WO 00/34985 A3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/DE 99/03876

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7: H01L 21/311, H01L 21/3213		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7: H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 0 547 884 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 23 June 1993 (23.06.93) Column 2, Line 18 – Line 39 Column 3, Line 26 – Column 7, Line 21; Figures 3, 4, 6	1-3, 7-9 6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 1998, no. 11, 30 September 1998 (30.09.98) & JP 10 178095 A (NIPPON STEEL CORP), 30 June 1998 (30.06.98) The abstract -& US 5 866 484 A (MUTO YOSHIO) 02 February 1999 (02.02.99) Column 5, Line 32 – Column 6, Line 41 Column 10, Line 2 – Line 59; Figures 1D, 3, 4	1-6, 9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 April 2000 (11.04.00)		Date of mailing of the international search report 19 April 2000 (19.04.00)
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office		Authorized officer  Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/DE 99/03876

## C. (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 432 132 A (LYNCH WILLIAM T ET AL) 21 February 1984 (21.02.84) Column 6, Line 63 –Column 7, Line 50 Column 8, Line 58 – Line 65; Figures 7, 8	1-3, 6-10
A	JAE-WHAN KIM ET AL: " REACTIVE ION ETCHING MECHANISM OF PLASMA ENHANCED CHEMICALLY VAPOR DEPOSITED ALUMINIUM OXIDE FILM IN CF4/O2 PLASMA" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW-YORK, Vol. 78, Nr. 3, 01 August 1995 (01.08.95), Pages 2045-2049, XP000541839 ISSN: 0021-8979 Page 2045, right Column, Paragraph 1, 2; Figure 2	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
PCT/DE 99/03876

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0547884 A	23-06-1993	JP 5166763 A KR 9707104 B US 5431773 A	02-07-1993 02-05-1997 11-07-1995
JP 10178095 A	30-06-1998	US 5866484 A	02-02-1999
US 4432132 A	21-02-1984	CA 1201216 A DE 3245276 A FR 2517881 A GB 2110876 A,B IT 1153379 B JP 58106833 A NL 8204721 A	25-02-1986 09-06-1983 10-06-1983 22-06-1983 14-01-1987 25-06-1983 01-07-1983



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/03876

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 H01L21/311 H01L21/3213

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	EP 0 547 884 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 23. Juni 1993 (1993-06-23) Spalte 2, Zeile 18 - Zeile 39 Spalte 3, Zeile 26 - Spalte 7, Zeile 21; Abbildungen 3,4,6	1-3,7-9 6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 11, 30. September 1998 (1998-09-30) & JP 10 178095 A (NIPPON STEEL CORP), 30. Juni 1998 (1998-06-30) Zusammenfassung -& US 5 866 484 A (MUTO YOSHIO) 2. Februar 1999 (1999-02-02) Spalte 5, Zeile 32 - Spalte 6, Zeile 41 Spalte 10, Zeile 2 - Zeile 59; Abbildungen 10,3,4	1-6,9
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. April 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Micke, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/03876

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie *	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 432 132 A (LYNCH WILLIAM T ET AL) 21. Februar 1984 (1984-02-21) Spalte 6, Zeile 63 - Spalte 7, Zeile 50 Spalte 8, Zeile 58 - Zeile 65; Abbildungen 7,8	1-3,6-10
A	--- JAE-WHAN KIM ET AL: "REACTIVE ION ETCHING MECHANISM OF PLASMA ENHANCED CHEMICALLY VAPOR DEPOSITED ALUMINUM OXIDE FILM IN CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> PLASMA" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS,US,AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, Bd. 78, Nr. 3, 1. August 1995 (1995-08-01), Seiten 2045-2049, XP000541839 ISSN: 0021-8979 Seite 2045, rechte Spalte, Absätze 1,2; Abbildung 2 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/03876

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0547884	A	23-06-1993	JP	5166763 A	02-07-1993
			KR	9707104 B	02-05-1997
			US	5431773 A	11-07-1995
<hr/>					
JP 10178095	A	30-06-1998	US	5866484 A	02-02-1999
<hr/>					
US 4432132	A	21-02-1984	CA	1201216 A	25-02-1986
			DE	3245276 A	09-06-1983
			FR	2517881 A	10-06-1983
			GB	2110876 A, B	22-06-1983
			IT	1153379 B	14-01-1987
			JP	58106833 A	25-06-1983
			NL	8204721 A	01-07-1983
<hr/>					

